

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-304089

(43)公開日 平成5年(1993)11月16日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 L 21/027				
C 23 F 4/00		8414-4K		
G 03 F 7/42		7124-2H		
H 01 L 21/302	H	8518-4M 7352-4M	H 01 L 21/ 30      3 6 1 R	

審査請求 未請求 請求項の数 6(全 4 頁) 最終頁に続く

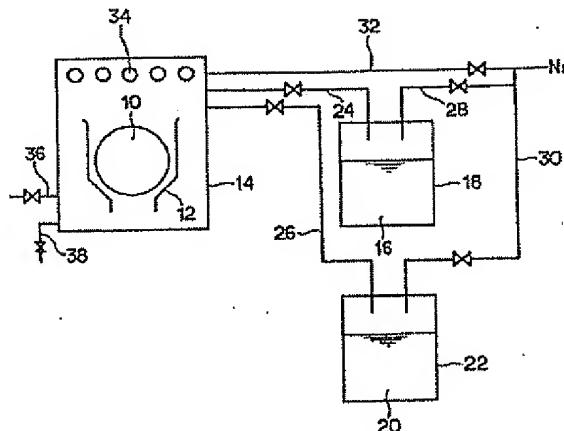
(21)出願番号	特願平4-135752	(71)出願人	000207551 大日本スクリーン製造株式会社 京都府京都市上京区堀川通寺之内上る4丁 目天神北町1番地の1
(22)出願日	平成4年(1992)4月28日	(72)発明者	田中 真人 滋賀県野洲郡野洲町大字三上字口ノ川原 2426-1 大日本スクリーン製造株式会社 野洲工場内
		(72)発明者	永徳 篤郎 滋賀県野洲郡野洲町大字三上字口ノ川原 2426-1 大日本スクリーン製造株式会社 野洲工場内
		(74)代理人	弁理士 間宮 武雄

(54)【発明の名称】 基板表面からのレジストの除去方法並びに装置

## (57)【要約】

【目的】 基板の表面からリアクティブ・イオン・エッティング処理後などのレジスト膜を剥離する場合に、1つの処理工程でレジスト及びシリコンの酸化物を同時に基板上から完全に除去できるようにする。

【構成】 レジスト膜が被着形成された基板10の表面に無水硫酸16の蒸気とフッ酸20の蒸気を供給する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 レジスト膜が被着形成された基板の表面に無水硫酸の蒸気とフッ化水素を含む蒸気とを供給し、基板表面からレジスト膜を剥離させて除去することを特徴とする、基板表面からのレジストの除去方法。

【請求項2】 基板の表面に無水硫酸の蒸気とフッ化水素を含む蒸気とを供給する前に、基板表面に紫外線を照射するようにする請求項1記載の、基板表面からのレジストの除去方法。

【請求項3】 基板の表面に無水硫酸の蒸気とフッ化水素を含む蒸気とを供給した後に、基板表面に純水を供給して基板表面を洗浄するようとする請求項1又は請求項2記載の、基板表面からのレジストの除去方法。

【請求項4】 レジスト膜が被着形成された基板を内部に収容保持する表面処理室に、無水硫酸の蒸気を前記基板の表面に供給する無水硫酸蒸気供給手段、及び、フッ化水素を含む蒸気を前記基板の表面に供給するフッ化水素蒸気供給手段を付設したことを特徴とする、基板表面からのレジストの除去装置。

【請求項5】 表面処理室の内部に収容保持された基板の表面に紫外線を照射する紫外線照射手段を配設した請求項4記載の、基板表面からのレジストの除去装置。

【請求項6】 表面処理室に、その内部に収容保持された基板の表面に純水を供給する純水供給手段を付設した請求項4又は請求項5記載の、基板表面からのレジストの除去装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、半導体デバイスや電子デバイスの製造工程において、例えばポリシリコン膜をアクリティブ・イオン・エッティング(RIE)処理した後、或いは高濃度のイオン注入(インプランテーション)処理した後などに、基板の表面に被着形成されているレジスト膜を剥離させ基板表面から除去する方法、並びにその方法を実施するのに使用される装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体デバイスや電子デバイスの製造工程において、例えば、表面に所要の回路パターンのマスク(レジスト膜)が被着形成されたポリシリコン膜をRIE処理したり高濃度のイオン注入を行なった後に、基板の表面からレジスト膜を剥離させ除去する場合、従来は、酸素プラズマを利用してレジストを灰化して除去する方法(プラズマアッティング法)が広く用いられている。しかしながら、プラズマによりレジストを灰化する方法によつた場合でも、基板表面からレジストの残渣などを完全に除去することはできなかつた。

【0003】 図2の(a)は、シリコンウエハ1の表面にシリコン熱酸化膜2を被着形成し、そのシリコン熱酸化膜2の表面にポリシリコン膜3を被着形成し、さらに、ポリシリコン膜3の表面に所要の回路パターンのレ

10

20

30

40

50

2

ジスト膜4を被着形成した状態を示している。この図2(a)に示した状態の基板をドライエッティングした後、プラズマアッティングによりレジスト膜4を剥離した状態を図2の(b)に示す。この図2(b)に示すように、プラズマアッティング後に、ポリシリコン膜3'のエッティング除去部の側壁にシリコンの酸化物5が生成され残存する。

【0004】 そこで、基板上からシリコンの酸化物5を除去し、その他のレジスト残渣も基板上から完全に除去するために、レジスト灰化後に、希フッ化水素酸(希フッ酸)やバッファードフッ酸、硝酸、硫酸、硫酸と過酸化水素との混合液、アンモニアと過酸化水素との混合液などを使用して、基板表面に対しウェット処理が施されていた。これにより、図2の(c)に示すように、表面からシリコンの酸化物等が完全に除去された基板を得るようになつた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来のように、プラズマアッティングによりレジスト膜を剥離した後に、基板表面をウェット処理する方法では、レジスト除去のための処理工程が2段階となつて効率が悪く、また、2つの処理室を必要とし、それらの処理室間ににおける基板搬送のための搬送装置を必要とするなど、装置構成が複雑化し、設置スペースも多く必要とする、といった問題点がある。

【0006】 この発明は、以上のような事情に鑑みてなされたものであり、ポリシリコン膜のRIE処理後やイオン注入処理などにおいて基板上からレジスト膜を剥離させる場合に、1つの処理工程でレジスト及びシリコンの酸化物を同時に基板上から完全に除去することができる方法、並びに、その方法を実施するのに使用される装置を提供することを技術的課題とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 この発明では、レジスト膜が被着形成された基板の表面に無水硫酸の蒸気とフッ化水素を含む蒸気とを供給するようにした。

【0008】 この発明に係る方法では、無水硫酸の蒸気とフッ化水素を含む蒸気中の水分とにより、RIE等の処理後のレジストが分解されてレジスト残渣を生じることなく基板表面から除去されるとともに、フッ化水素を含む蒸気中のHF<sub>2</sub><sup>-</sup>により、レジスト膜剥離時に生成したシリコンの酸化物が分解除去される。従つて、1つの処理工程により、図2の(a)に示した状態の基板から、図2の(c)に示した状態の基板が得られることになる。尚、ポリシリコン膜等の表面に自然酸化膜が形成されている場合には、フッ化水素を含む蒸気中のHF<sub>2</sub><sup>-</sup>によってその自然酸化膜も同時に除去される。また、無水硫酸の酸化作用とHF<sub>2</sub><sup>-</sup>の酸化物除去作用とにより、金属汚染及びダメージが除去される。

【0009】 上記した方法において、基板表面に無水硫

酸の蒸気とフッ化水素を含む蒸気とを供給する前に、基板表面に紫外線を照射するようにするとよい。このようにした場合は、紫外線照射により基板表面上のレジストの種々の化学結合が切断され、レジストの分解反応が促進されるとともに、レジストが改質させられてその膜表面が疎水性から親水性を呈するように変化し、無水硫酸の蒸気やフッ化水素を含む蒸気がレジスト膜の表面に吸着され易くなつて、レジストの分解反応等が迅速に進み、また、蒸気が基板表面の全体にわたつて吸着され、レジストの分解反応が基板の全面にわたつて均一に進行することになる。

【0010】また、上記した方法において、レジスト膜の剥離が終わつた後に、基板表面に純水を供給して基板表面を洗浄（リンス処理）し、基板表面を完全に清浄化するようにするとよい。

【0011】上記方法を実施するための装置は、内部に基板を収容保持する表面処理室に、無水硫酸の蒸気を基板表面に供給する無水硫酸蒸気供給手段、及び、フッ化水素を含む蒸気を基板表面に供給するフッ化水素蒸気供給手段を付設することにより構成される。また、表面処理室の内部に収容保持された基板の表面に紫外線を照射する紫外線照射手段を配設したり、表面処理室に、基板表面に純水を供給する純水供給手段を付設したりしてもよい。

#### 【0012】

【実施例】以下、この発明の好適な実施例について図面を参照しながら説明する。

【0013】図1は、この発明に係る方法を実施するのに使用される装置の構成の1例を示す模式図である。この装置は、気密に密閉可能であり、カセット12に収納された基板10を内部に収容保持する表面処理室14、液体無水硫酸（液体三酸化硫黄：SO<sub>3</sub>）16を収容する密閉容器18、フッ酸（HF/H<sub>2</sub>O）20を収容する密閉容器22などを備えている。

【0014】表面処理室14と無水硫酸16を収容した密閉容器18及びフッ酸20を収容した密閉容器22とは、それぞれ蒸気供給管24、26を介して連通接続している。また、無水硫酸16を収容した密閉容器18及びフッ酸20を収容した密閉容器22は、それぞれ窒素ガス導入管28、30を介して窒素ガス供給源に連通接続している。そして、窒素ガス供給源から各窒素ガス導入管28、30を介して各密閉容器18、22内へ窒素ガスをそれぞれ供給することにより、密閉容器18、22の内部で無水硫酸の蒸気及びフッ酸蒸気をそれぞれ発生させ、無水硫酸の蒸気及びフッ酸蒸気を、窒素ガスをキャリアガスとして、各蒸気供給管24、26を通し表面処理室14内へそれぞれ供給するようになっている。また、表面処理室14と窒素ガス供給源とは、窒素ガス供給管32を介して連通接続しており、窒素ガス供給源から窒素ガス供給管32を通して表面処理室14内へ窒素ガスが供給されるようになっている。

【0015】表面処理室14の内部には、基板10の上方に低圧水銀灯等の紫外線照射ランプ34が配設されており、その紫外線照射ランプ34から基板10の表面に紫外線が照射されるようになっている。また、表面処理室14の下部には、排気管36及びドレン38が設けられている。さらに、図示を省略しているが、表面処理室14内には、基板10の表面に噴出口から純水を供給する純水供給管が配設されている。

【0016】上記した構成の装置を使用し、例えばRIE処理後の基板のレジスト膜剥離処理を行なうには、カセット12に収納した基板10を表面処理室14内へ搬入して表面処理室14を密封した後、紫外線照射ランプ34から基板10の表面に紫外線を照射する。この紫外線照射により、基板表面に被着したRIEレジストが分解され易くなるとともに、レジスト膜の表面が改質して親水性を呈するようになる。この状態で、紫外線照射ランプ34から基板10の表面に紫外線を照射しながら、表面処理室14内へ無水硫酸の蒸気とフッ酸蒸気とを供給する。無水硫酸の蒸気とフッ酸蒸気とが基板10の表面に供給されると、親水性を呈するようになったレジスト膜の表面にそれらの蒸気が吸着され、無水硫酸とフッ酸中の水とにより、分解され易くなつてレジストの分解が速やかにかつ基板全面にわたつて均一に進行する。また、同時に、フッ酸中のHF<sup>-</sup>により、レジスト膜の剥離に際して生成したシリコンの酸化物が分解除去される。また、基板上のポリシリコン膜等の表面にシリコン自然酸化膜が形成されている場合には、HF<sup>-</sup>によりその自然酸化膜も同時に除去されてポリシリコン膜表面が露出し、さらに、無水硫酸の酸化作用とHF<sup>-</sup>の酸化物除去作用とにより、金属汚染やダメージが除去される。

【0017】基板表面からのレジスト膜の剥離が終了し、シリコンの酸化物の分解除去が終わると、表面処理室14内への無水硫酸蒸気及びフッ酸蒸気の供給を停止させた後に、純水供給管を通して純水を供給しその噴出口から基板表面へ純水を吹き付け、基板表面に対し洗浄処理（リンス処理）を施して基板表面を清浄にする。そして、最後に、基板表面を乾燥させることにより、レジストが完全に除去され、シリコンの酸化物の付着も見られない基板表面が得られる。

【0018】尚、上記実施例では、無水硫酸の蒸気とフッ酸蒸気とを個別に表面処理室内へ同時に供給するようしているが、無水硫酸の蒸気とフッ酸蒸気とを合流させた後にその混合蒸気を表面処理室内へ供給するようとしてもよく、また、無水硫酸の蒸気又はフッ酸蒸気の何れか一方を先に表面処理室内へ供給した後、他方の蒸気を表面処理室内へ供給するようとしてもよい。さらに、フッ酸蒸気の代わりに、密閉容器に収容されたフッ化水素の液体から発生させた無水フッ化水素ガスを、別の供給源から供給される水蒸気と混合して表面処理室内へ供給するようとしてもよい。また、装置の型式は、枚葉処

5

理又はバッチ処理の何れであっても構わないし、さらに、上記実施例では、カセットに基板を収納して表面処理室内に収容保持するようにしているが、表面処理室内に配設された回転保持テーブル等の保持手段に基板を載置し保持するようにしてもよい。

【0019】

【発明の効果】この発明は以上説明したように構成されかつ作用するので、この発明に係る方法によれば、またこの発明に係る装置を使用すれば、ポリシリコン膜のRIE処理後やイオン注入処理後などの基板の表面からレジスト膜を剥離する場合に、1つの処理工程でレジストを基板表面から完全に除去するとともにシリコンの酸化物も分解除去することができ、従って、従来の方法に比べて作業効率を向上させることができるとともに、装置構成を簡略化させ、省スペース化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

6

\* 【図1】この発明に係る、基板表面からのレジストの除去方法を実施するのに使用される装置の構成の1例を示す模式図である。

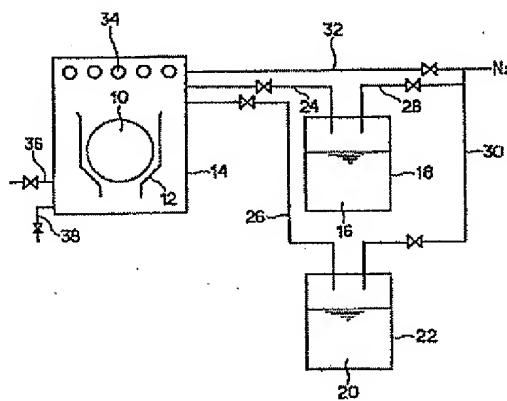
【図2】従来の、基板表面からのレジストの除去方法における問題点について説明するための、基板の一部拡大縦断面図である。

## 【符号の説明】

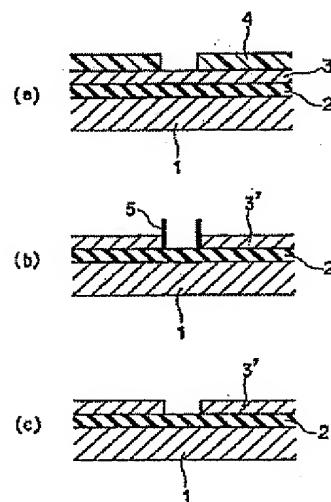
- 10 基板
- 14 表面処理室
- 16 液体無水硫酸（液体三酸化硫黄）
- 18、22 密閉容器
- 20 フッ酸
- 24、26 蒸気供給管
- 28、30 窒素ガス導入管
- 34 紫外線照射ランプ
- 36 ポリシリコン膜
- 38 レジスト膜
- N<sub>2</sub> 窒素ガス

\*

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

H 01 L 21/302

識別記号 庁内整理番号

P 8518-4M

F I

技術表示箇所